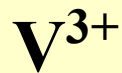


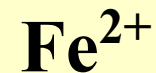
Магнітні властивості сполук перехідних металів

Квантові числа та спектроскопічні терми

Кількість 3d-електронів



2

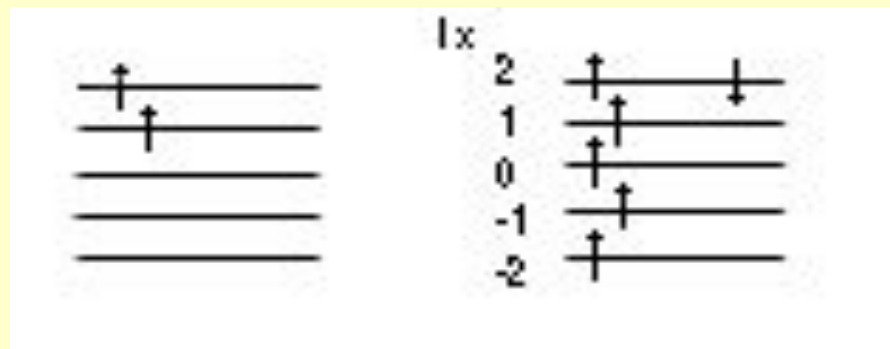


6

Заселеність рівнів

у відповідності

до правил Хунда



I правило Хунда (визначення S):

Кількість електронів, що мають паралельно розташовані спіни, повинна бути максимальною

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2$$

II правило Хунда (визначення L):

Електрони розташовуються у такому порядку, щоб сума l_x була максимальною

$$L = 2 + 1 = 3$$

$$L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 = 2$$

III правило Хунда

(визначення J):

Менш ніж наполовину заповнена оболонка

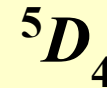
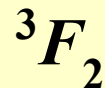
$$J = |L - S| = 2$$

Більш ніж наполовину заповнена оболонка

$$J = |L + S| = 4$$

Позначення терму:

$$(2S + 1) L_J$$



Зееманівське розщеплення

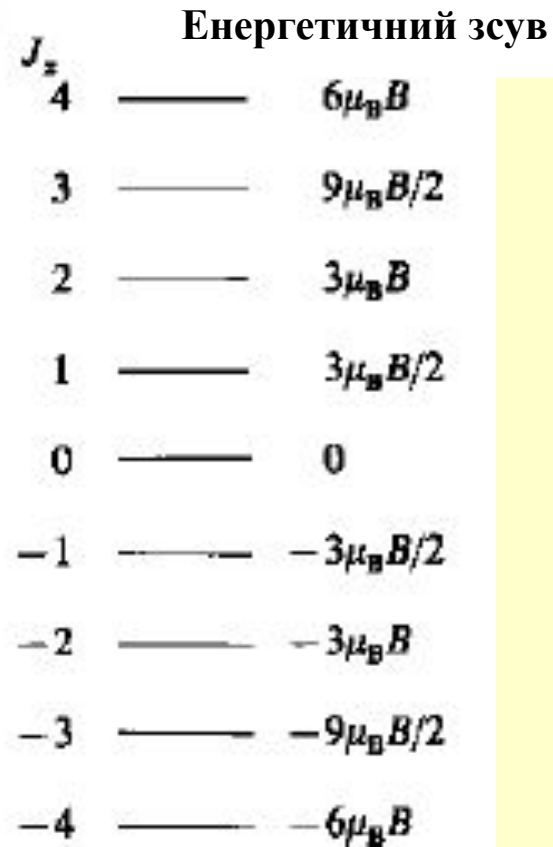
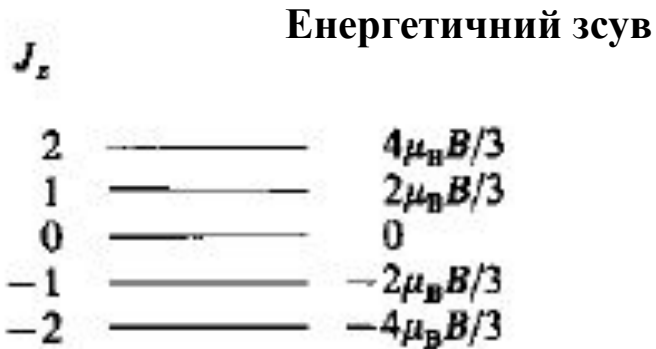
V^{3+}

$S = 1$
 $L = 3$
 $g = \frac{2}{3}$

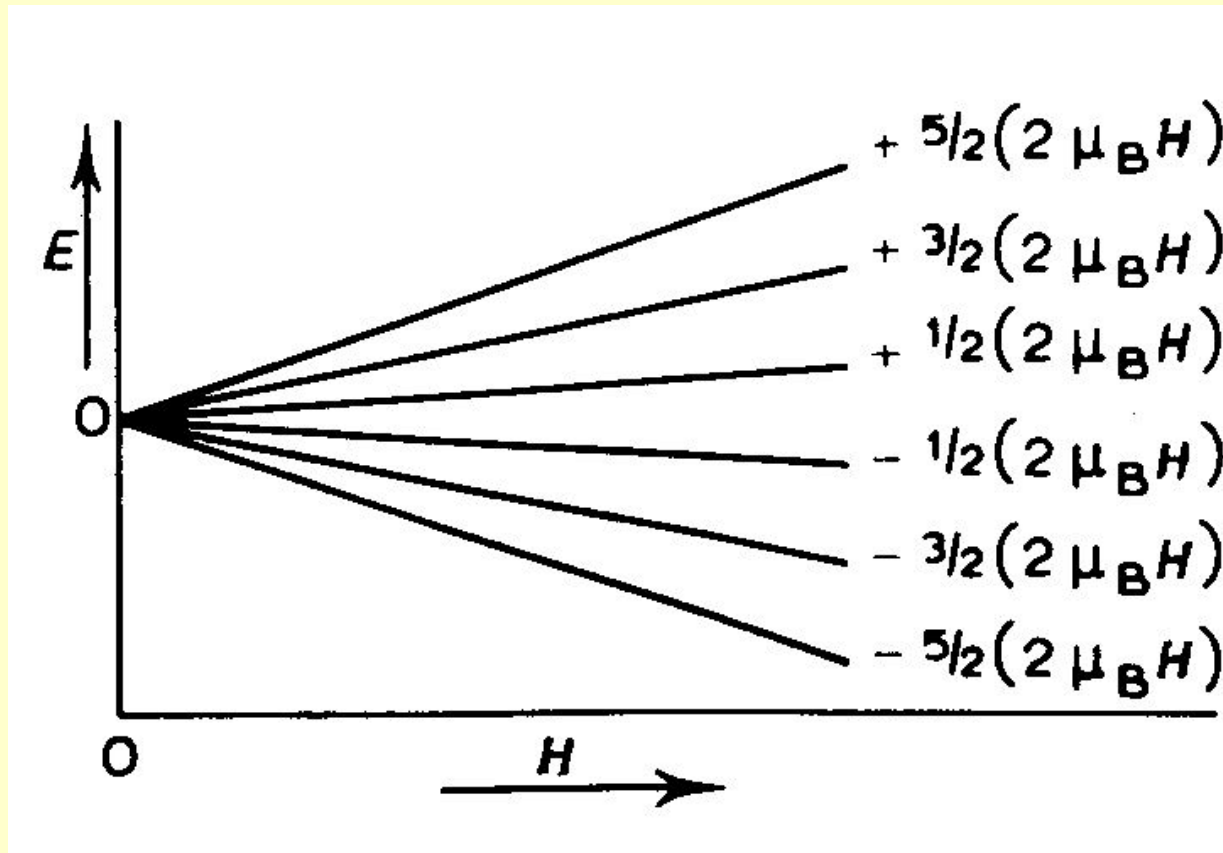
$$\Delta E = g\mu_B B J_z$$

Fe^{2+}

$S = 2$
 $L = 2$
 $g = \frac{3}{2}$



Зееманівське розщеплення



Розщеплення нижчого енергетичного рівня мангану(II) на шість компонент під дією магнітного поля

Розщеплення у нульовому полі

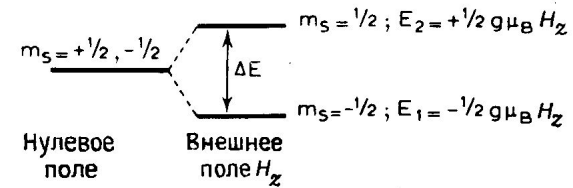
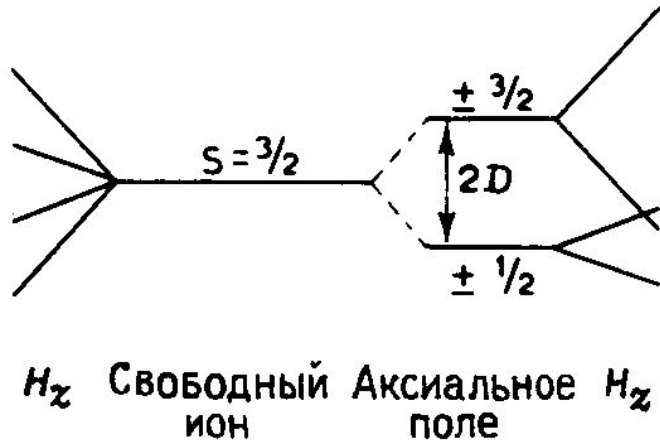


Рис 1.3. Энергетические уровни электронного спина во внешнем магнитном поле.

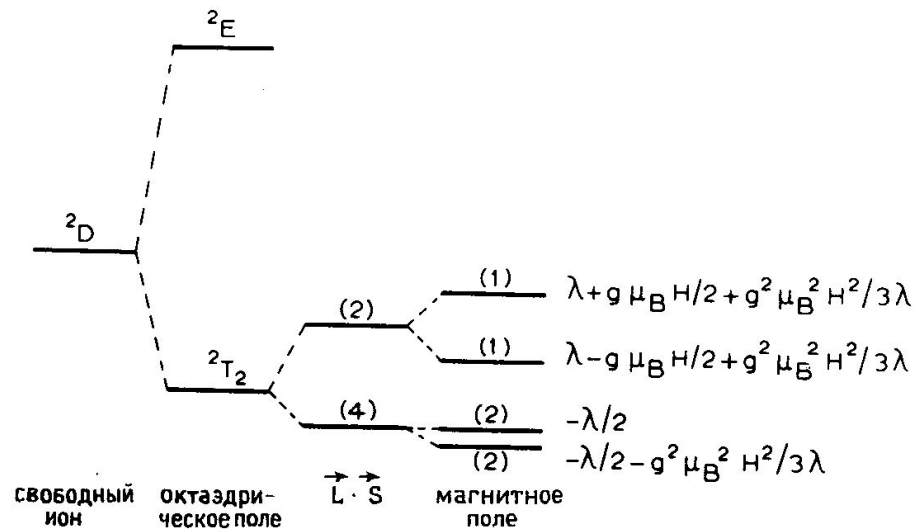


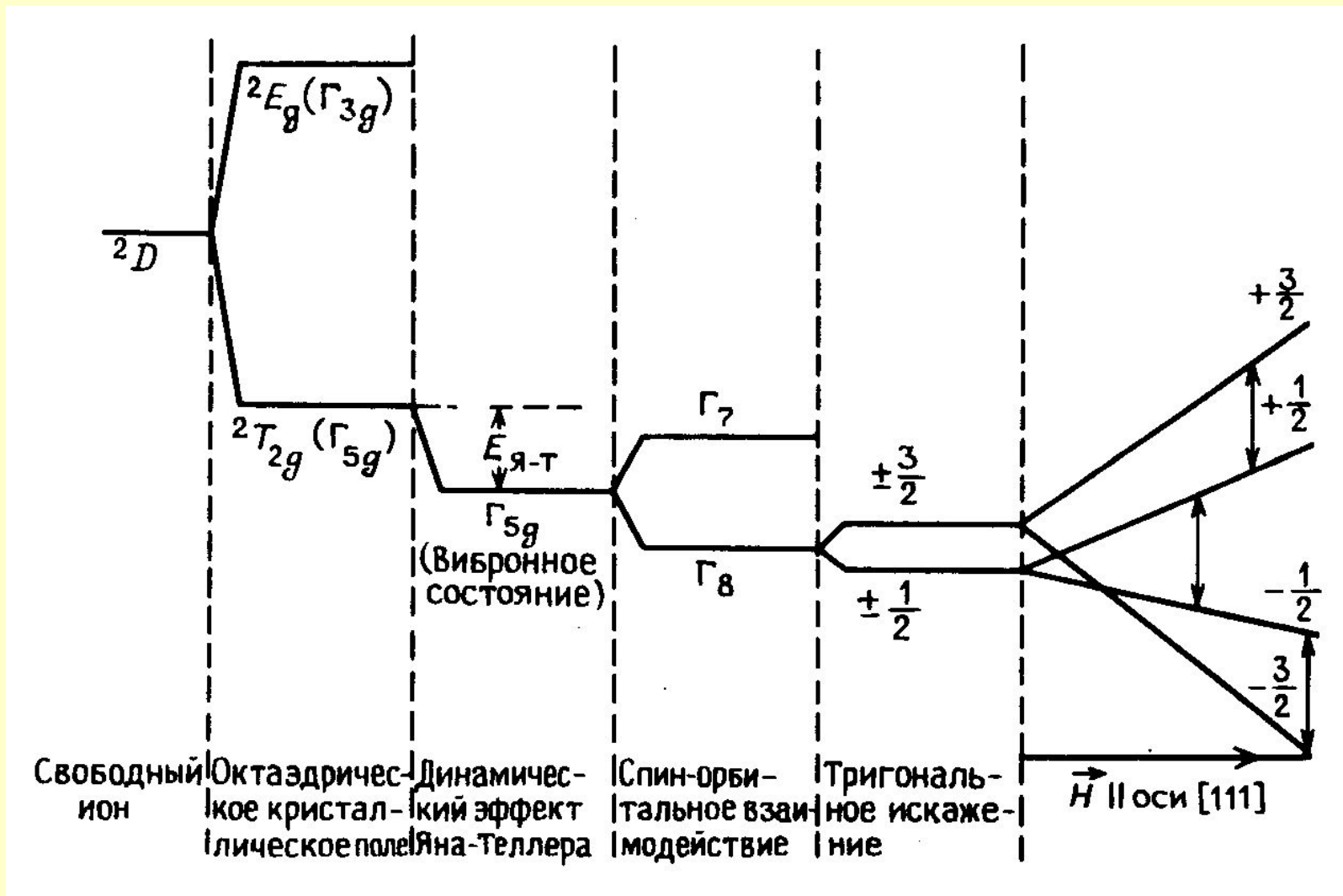
Рис. 4.3. Расщепление 2D -уровня $Ti(III)$ кристаллическим полем, спин-орбитальным взаимодействием и магнитным полем.

Спін-орбітальна взаємодія

ТАБЛИЦА 2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРА СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ^a

	<i>3d</i>	ζ, cm^{-1}	<i>4d</i>	ζ, cm^{-1}
<i>d</i> ¹	Ti ³⁺	154	Nb ⁴⁺	750
<i>d</i> ²	V ³⁺	209	Mo ⁴⁺	950
<i>d</i> ³	Cr ³⁺	276	Mo ³⁺	800
	V ²⁺	168		
<i>d</i> ⁴	Mn ³⁺	360	Mo ²⁺	695
	Cr ²⁺	236	Ru ⁴⁺	(1350)
<i>d</i> ⁵	Fe ³⁺	280 ⁶	Ru ³⁺	(1180)
	Mn ²⁺	335 ⁶		
<i>d</i> ⁶	Fe ²⁺	404	Ru ²⁺	1000
<i>d</i> ⁷	Co ²⁺	528	Rh ²⁺	1220
<i>d</i> ⁸	Ni ²⁺	644	Pd ²⁺	1600
<i>d</i> ⁹	Cu ²⁺	829	Ag ²⁺	1840

Діаграма розщеплення енергетичних рівнів іону Ti^{3+} у кристалічному полі різної симетрії



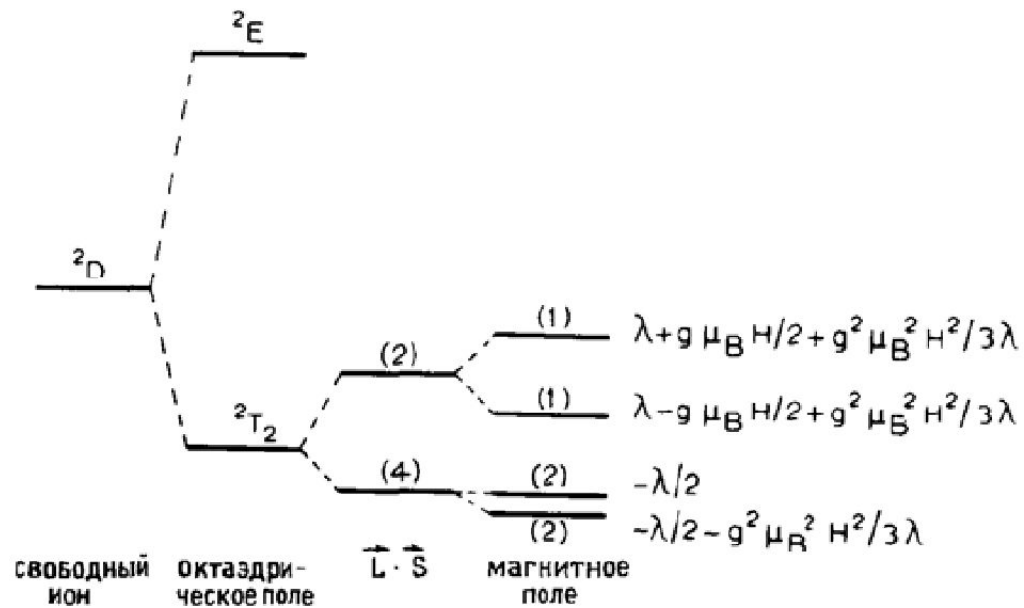


Рис. 4.3. Расщепление 2D -уровня $Ti(III)$ кристаллическим полем, спин-орбитальным взаимодействием и магнитным полем.

Магнітний момент атому

Орбітальний момент імпульсу (механічний момент) електрону:

$$L = mvr$$

Магнітний момент електрону:

$$\mu = IS / c = -\frac{ev}{2\pi r} \times \pi r^2 / c = -evr / (2c) \quad , \text{де} \quad I = -e / T = -\frac{ev}{2\pi r} \quad T = 2\pi r / v$$

Гіромагнітне співвідношення:

$$\Gamma = \frac{\mu}{L} = -\frac{evr / (2c)}{mvr} = -\frac{e}{2mc} \quad L = n\hbar$$

$$\mu = \Gamma \times L = -\frac{e}{2mc} \times n\hbar = -\frac{e\hbar}{2mc} n$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,28 \cdot 10^{-21} \text{Ерг/Гс}$$

Для спіну електрону:

$$L = \pm n \frac{\hbar}{2} \quad \Gamma = -\frac{e}{mc}$$

Магнітний момент

$$\sqrt{\frac{3k}{N} \chi T} = \sqrt{gS(S+1)\mu_B} \quad \mu_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3k}{N} \chi T}$$

$$\mu_S = \sqrt{g^2 S(S+1)\mu_B} = 2\sqrt{S(S+1)\mu_B}$$

$$\mu_{LS} = \sqrt{g^2 S(S+1) + L(L+1)\mu_B}$$

$$\mu_J = \sqrt{g_J J(J+1)\mu_B}$$

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

“Чисто спіновий” магнітний момент

$$\mu = 2.83 \sqrt{\chi_m^{corr} T}$$

- χ_m^{corr} – парамагнітна сприйнятливість
- T – абсолютна температура
- найпростіший спосіб визначення кількості неспарених електронів

“Чисто спіновий” магнітний момент

$$\mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

- μ - магнітний момент
- n – число неспарених електронів
- вимірюється у магнетонах Бора

Експериментальні та розраховані магнітні моменти йонів металів першого перехідного ряду (високоспінова конфігурація)

Іон	Число d -електронів	L	S	Основний терм	Експериментальні значення $\mu_{\text{еф}}$ при 300К	μ_S * (М.Б.)	μ_{LS} ** (М.Б.)	μ_J *** (М.Б.)
K^+	0	0	0	1S_0	0	0	0.00	0
Ti^{3+}, V^{4+}	1	2	1/2	$^2D_{3/2}$	1.7-1.8	1.73	3.00	1.55
V^{3+}	2	3	1	3F_2	2.8-2.9	2.83	4.47	1.63
V^{2+}, Cr^{3+}	3	3	3/2	$^4F_{3/2}$	3.7-3.9	3.87	5.20	0.77
Mn^{4+}	3	3	3/2	$^4F_{3/2}$	3.7-4.0	3.87	5.20	0.77
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	2	2	5D_0	4.8-5.0	4.90	5.48	0
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	0	5/2	$^6S_{5/2}$	5.8-6.0	5.92	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	2	2	5D_4	5.1-5.7	4.90	5.48	6.70
Co^{2+}	7	3	3/2	$^4F_{9/2}$	4.3-5.2	3.87	5.20	6.54
Ni^{2+}	8	3	1	3F_4	2.9-3.9	2.83	4.47	5.59
Cu^{2+}	9	2	1/2	$^2D_{5/2}$	1.7-2.2	1.73	3.00	3.55
Zn^{2+}	10	0	0	1S_0	0	0	0.00	0

* $\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}$ ** $\mu_{LS} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ *** $\mu_J = \sqrt{g_J^2 J(J+1)}$

Магнітні моменти моноядерних координаційних сполук при температурі 293 К

Формула сполуки	Конфігурація центрального йона	Число непарних електронів	$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$ (М.Б.)	$\mu_{\text{эф}}$ (М.Б.)
K[MoCl ₆]	d ¹ (t _{2g} ¹)	1	1.73	1.51
[V(NH ₃) ₆]Cl ₃	d ² (t _{2g} ²)	2	2.83	2.74
[Cr(NH ₃) ₆]I ₃	d ³ (t _{2g} ³)	3	3.87	3.74
K ₃ [MnF ₆]	d ⁴ (t _{2g} ³ e _g ¹)	4	4.90	4.91
K ₃ [Mn(CN) ₆]	d ⁴ (t _{2g} ⁴ e _g ⁰)	2	2.83	2.87
K ₂ [RuBr ₆]	d ⁴ (t _{2g} ⁴ e _g ⁰)	2	2.83	2.80
[Mn(Py) ₆]Br ₂	d ⁵ (t _{2g} ³ e _g ²)	5	5.92	6.00
K ₄ [Mn(CN) ₆]	d ⁵ (t _{2g} ⁵ e _g ⁰)	1	1.73	1.81
K ₃ [CoF ₆]	d ⁶ (t _{2g} ⁴ e _g ²)	4	4.90	4.26
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	d ⁶ (t _{2g} ⁶ e _g ⁰)	0	0.00	0.00
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	d ⁶ (t _{2g} ⁶ e _g ⁰)	0	0.00	0.00
K ₂ [PtCl ₆]	d ⁶ (t _{2g} ⁶ e _g ⁰)	0	0.00	0.00
[Co(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	d ⁷ (t _{2g} ⁵ e _g ²)	3	3.87	4.96
[Co(dmg) ₂]	d ⁷ (t _{2g} ⁶ e _g ¹)	1	1.73	1.87
[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	d ⁸ (t _{2g} ⁶ e _g ²)	2	2.83	3.00
[Ni(PPh ₃) ₄]Cl ₂	d ⁸ (e ⁴ t ₂ ⁴)	2	2.83	2.88
K ₂ [Ni(CN) ₄]	d ⁸ (t _{2g} ⁶ d _{z² d_{x²-y²)}}	0	0.00	0.00
[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	d ⁸ (t _{2g} ⁶ d _{z² d_{x²-y²)}}	0	0.00	0.00
(Me ₄ N) ₂ [CuCl ₄]	d ⁹ (t _{2g} ⁶ e _g ³)	0	1.73	1.91

Магнітні властивості сполук 3d-металів

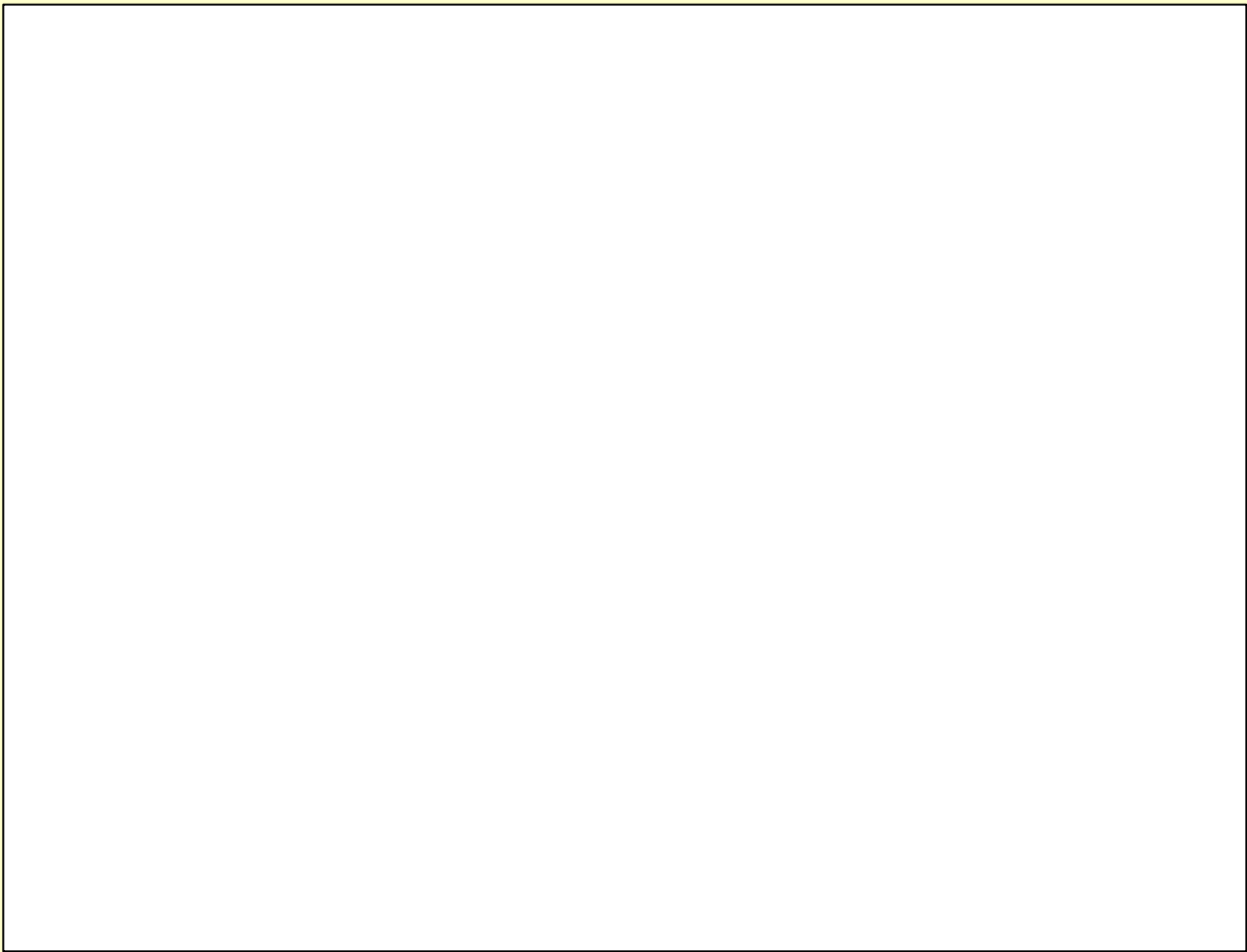
Ion	number of 3d electrons	Hund's rule ground state	Measured p	$g[J(J + 1)]^{1/2}$	$2[S(S + 1)]^{1/2}$
K^+	0	$1S_0$	0	0	0
V^{4+}	1	$2D_{3/2}$	1.8	1.55	1.73
V^{3+}	2	$3F_2$	2.8	1.63	2.83
V^{2+}	3	$4F_{3/2}$	3.8	0.77	3.87
Cr^{3+}	3	$4F_{3/2}$	3.7	0.77	3.87
Mn^{4+}	3	$4F_{3/2}$	4.0	0.77	3.87
Cr^{2+}	4	$5D_0$	4.8	0	4.90
Mn^{3+}	4	$5D_0$	5.0	0	4.90
Mn^{2+}	5	$6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{3+}	5	$6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	$5D_4$	5.4	6.70	4.90
Co^{2+}	7	$4F_{9/2}$	4.8	6.54	3.87
Ni^{2+}	8	$3F_4$	3.2	5.59	2.83
Cu^{2+}	9	$2D_{5/2}$	1.9	3.55	1.73

Ion	number of 3d electrons	Hund's rule ground state	Measured p	$g[J(J + 1)]^{1/2}$	$2[S(S + 1)]^{1/2}$
K^+	0	1S_0	0	0	0
V^{4+}	1	$^2D_{3/2}$	1.8	1.55	1.73
V^{3+}	2	3F_2	2.8	1.63	2.83
V^{2+}	3	$^4F_{3/2}$	3.8	0.77	3.87
Cr^{3+}	3	$^4F_{3/2}$	3.7	0.77	3.87
Mn^{4+}	3	$^4F_{3/2}$	4.0	0.77	3.87
Cr^{2+}	4	5D_0	4.8	0	4.90
Mn^{3+}	4	5D_0	5.0	0	4.90
Mn^{2+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{3+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	5D_4	5.4	6.70	4.90
Co^{2+}	7	$^4F_{9/2}$	4.8	6.54	3.87
Ni^{2+}	8	3F_4	3.2	5.59	2.83
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1.9	3.55	1.73

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 453)

ТАБЛИЦА 4.1. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ (В МАГНЕТОНАХ БОРА μ_B)
 МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА
 (ВЫСОКОСПИНОВАЯ КОНФИГУРАЦИЯ)

Число <i>d</i> -электронов	<i>L</i>	<i>S</i>	Основное состояние свободного иона	$\mu = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$	$\mu = [4S(S+1)]^{1/2}$	Экспериментальные значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К
1	2	1/2	2D	3,00	1,73	1,7—1,8
2	3	1	3F	4,47	2,83	2,8—2,9
3	3	3/2	4F	5,20	3,87	3,7—3,9
4	2	2	5D	5,48	4,90	4,8—5,0
5	0	5/2	6S	5,92	5,92	5,8—6,0
6	2	2	5D	5,48	4,90	5,1—5,7
7	3	3/2	4F	5,20	3,87	4,3—5,2
8	3	1	3F	4,47	2,83	2,9—3,9
9	2	1/2	2D	3,00	1,73	1,7—2,2
10	0	0	1S	0,00	0,00	0



Значення констант спин-орбітальної взаємодії для вільних іонів (см⁻¹)

Ti(III)	V(III)	Cr(III)	Mn(III)	Fe(III)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
155	210	275	355	460	400	515	715	830

Магнітні властивості сполук лантаноїдів

Іон	Електронна конфігурація	Основний стан	Збуджений стан	Експериментальне знач $\mu_{\text{ефф}}$	Розрах. значення $\mu_{\text{ефф}}$	Енергетичний інтервал, см^{-1}	Параметр спін-орбітальної взаємодії, см^{-1}
La³⁺	4f⁰	¹S₀		0	0		
Ce³⁺	4f¹	²F_{5/2}	²F_{7/2}	2.4	2.54	2200	643
Pr³⁺	4f²	³H₄	³H₅	3.5	3.58	2100	800
Nd³⁺	4f³	⁴I_{9/2}	⁴I_{11/2}	3.5	3.62	1900	900
Pm³⁺	4f⁴	⁵I₄	⁵I₅	-	2.68	1600	-
Sm³⁺	4f⁵	⁶H_{5/2}	⁶H_{7/2}	1.5	0.84	1000	1200
Eu³⁺	4f⁶	⁷F₀	⁷F₁	3.4	0.00	400	1415
Gd³⁺	4f⁷	⁸S_{7/2}	⁶P₀	8.0	7.94	30333	-
Tb³⁺	4f⁸	⁷F₆	⁷F₅	9.5	9.72	2000	1620
Dy³⁺	4f⁹	⁶H_{15/2}	⁶H_{13/2}	10.6	10.63	-	1820
Ho³⁺	4f¹⁰	⁵I₈	⁵I₇	10.4	10.60	-	2080
Er³⁺	4f¹¹	⁴I_{15/2}	⁴I_{13/2}	9.5	9.59	6500	2360
Tm³⁺	4f¹²	³H₆	³H₅	7.3	7.57	-	2800
Yb³⁺	4f¹³	²F_{7/2}	²F_{5/2}	4.5	4.54	10000	2940
Lu³⁺	4f¹⁴	¹S₀		0	0		

Магнітні властивості сполук лантаноїдів

Ion	Number of 4f electrons	Hund's rule ground state	Measured p	Calculated p
La ³⁺	0	¹ S ₀	0	0
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	2.4	2.54
Pr ³⁺	2	³ H ₄	3.5	3.58
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3.5	3.62
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	-	2.68
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	1.5	0.84
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3.4	0.00
Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	8.0	7.94
Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	9.5	9.72
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	10.6	10.63
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	10.4	10.60
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	9.5	9.59
Tm ³⁺	12	³ H ₆	7.3	7.57
Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	4.5	4.54
Lu ³⁺	14	¹ S ₀	0	0

Langevin paramagnetism

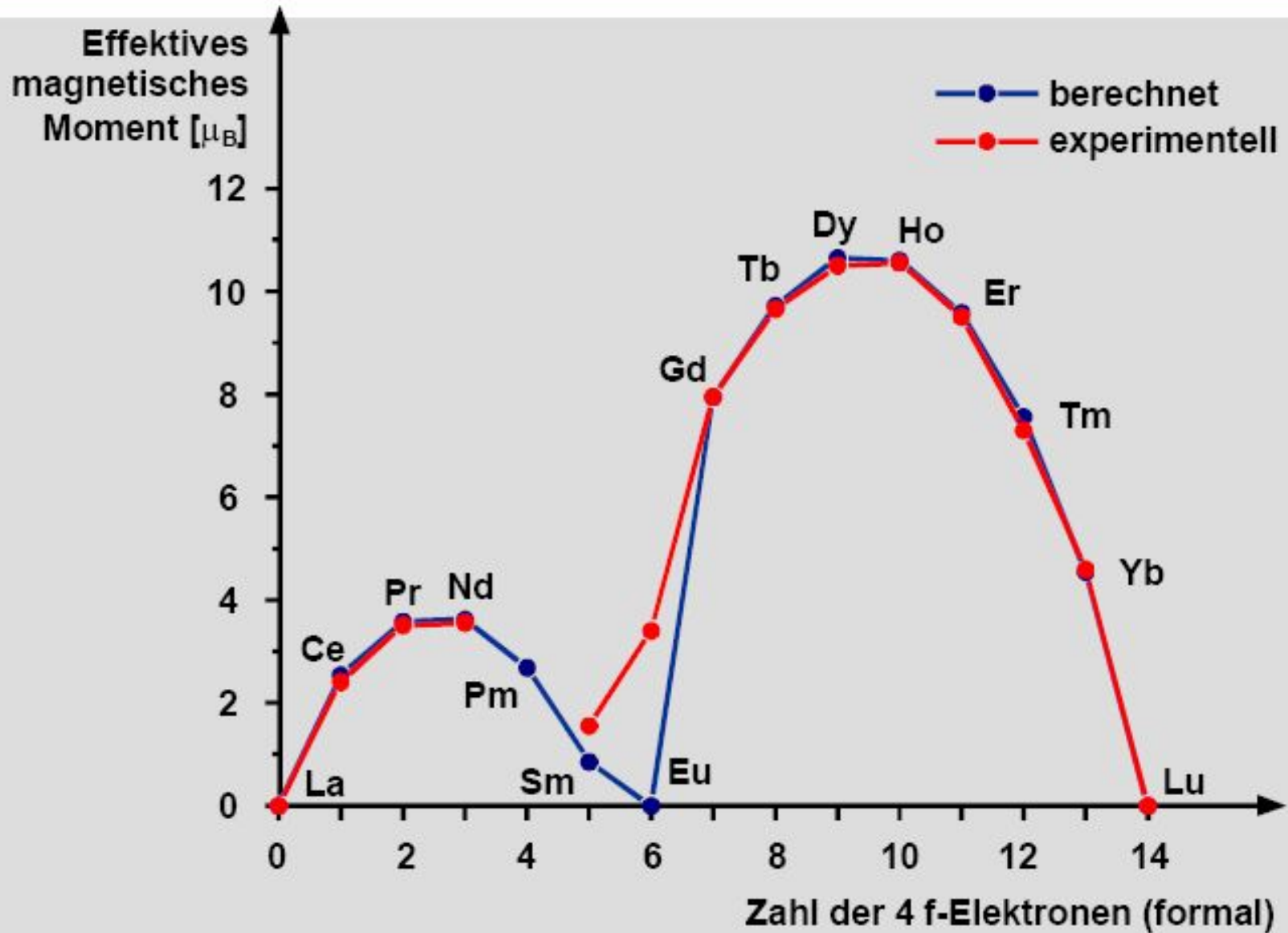
Ion	Number of 4f electrons	Hund's rule ground state	Measured p	Calculated p
La^{3+}	0	$^1\text{S}_0$	0	0
Ce^{3+}	1	$^2\text{F}_{5/2}$	2.4	2.54
Pr^{3+}	2	$^3\text{H}_4$	3.5	3.58
Nd^{3+}	3	$^4\text{I}_{9/2}$	3.5	3.62
Pm^{3+}	4	$^5\text{I}_4$	-	2.68
Sm^{3+}	5	$^6\text{H}_{5/2}$	1.5	0.84
Eu^{3+}	6	$^7\text{F}_0$	3.4	0.00
Gd^{3+}	7	$^8\text{S}_{7/2}$	8.0	7.94
Tb^{3+}	8	$^7\text{F}_6$	9.5	9.72
Dy^{3+}	9	$^6\text{H}_{15/2}$	10.6	10.63
Ho^{3+}	10	$^5\text{I}_8$	10.4	10.60
Er^{3+}	11	$^4\text{I}_{15/2}$	9.5	9.59
Tm^{3+}	12	$^3\text{H}_6$	7.3	7.57
Yb^{3+}	13	$^2\text{F}_{7/2}$	4.5	4.54
Lu^{3+}	14	$^1\text{S}_0$	0	0

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 451)

ТАБЛИЦА 9.1. ПАРАМЕТР СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОСНОВНОЙ И ПЕРВЫЙ ВОЗБУЖДЕННЫЙ ТЕРМЫ, РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ НИМИ И ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДЛЯ ТРЕХЗАРЯДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ [4, 5]

Трехзарядный ион лантаноида	Электронная конфигурация	Основное состояние	Возбужденное состояние	Энергетический интервал, см ⁻¹	Параметр спин-орбитального взаимодействия, см ⁻¹
Ce	4f ¹	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2 200	643
Pr	4f ²	³ H ₄	³ H ₅	2 100	800
Nd	4f ³	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1 900	900
Pm	4f ⁴	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1 600	—
Sm	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1 000	1200
Eu	4f ⁶	⁷ F ₀	⁷ F ₁	400	1415
Gd	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P ₀	30 000	—
Tb	4f ⁸	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2 000	1620
Dy	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	—	1820
Ho	4f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ I ₇	—	2080
Er	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6 500	2360
Tm	4f ¹²	³ H ₆	³ H ₅	—	2800
Yb	4f ¹³	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10 000	2940

Магнітні моменти сполук лантаноїдів



Магнітні моменти сполук лантаноїдів

